

ELECTROLYTE FOR BATTERY, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

Patent number: JP2002231305
Publication date: 2002-08-16
Inventor: NAOI KATSUHIKO; UMEHARA MASAKAZU;
HASEGAWA JUN
Applicant: DENSO CORP
Classification:
- international: H01M10/40
- european:
Application number: JP20010021944 20010130
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP2002231305

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrolyte for a battery and a nonaqueous electrolyte battery using the electrolyte for the battery for realizing characteristics of high safety and high reliability.
SOLUTION: This electrolyte for the battery is prepared, by dissolving a supporting salt in an organic solvent for a nonaqueous electrolyte secondary battery using a positive electrode and a negative electrode, both capable of storing and releasing lithium ions. The electrolyte contains a nitrogen-containing cyclic compound, having an electron attractive group. The nonaqueous electrolyte battery uses the electrolyte for the battery. Formation of a lithium dendrite on the surface of the negative electrode is retarded, cycle life is prolonged, and safety is enhanced.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-231305

(P2002-231305A)

(43) 公開日 平成14年8月16日 (2002. 8. 16)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマート(参考)

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-21944(P2001-21944)

(22) 出願日 平成13年1月30日 (2001. 1. 30)

(71) 出願人 000004260

株式会社デンソー

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72) 発明者 直井 勝彦

東京都国分寺市光町2丁目17番地36

(72) 発明者 梅原 将一

神奈川県相模原市田名2676-18

(72) 発明者 長谷川 順

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社
デンソー内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池用電解液および非水電解液電池

(57) 【要約】

【課題】 安全性および信頼性に優れた電池特性を達成できる電池用電解液および電池用電解液を用いた非水電解液電池を提供すること。

【解決手段】 本発明は、リチウムイオンの吸蔵および放出が可能な正極ならびに負極を用いた非水電解液二次電池用の有機溶媒に支持塩を溶解させてなる電池用電解液であって、電解液が、電子吸引基を有する窒素含有環状化合物を含有することを特徴とする。また、この電池用電解液を有する非水電解液電池である。本発明は、負極表面でのリチウムデンドライトの生成を抑制することができ、サイクル寿命が長寿命化されるとともに安全性が向上している電池を得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンの吸蔵および放出が可能な正極ならびに負極を用いた非水電解液二次電池用の有機溶媒に支持塩を溶解させてなる電池用電解液であって、

該電解液が、電子吸引基を有する窒素含有環状化合物を含有することを特徴とする電池用電解液。

【請求項2】 前記電子吸引基を有する窒素含有環状化合物は、電子吸引基が導入されたトリアゾールおよびトリアゾール誘導体である請求項1記載の電池用電解液。

【請求項3】 前記電子吸引基を有する窒素含有環状化合物は、ベンゼン上にフルオロアルキル基が導入されたまたはベンゼンを置換したナフタレンを有するトリアゾールおよびトリアゾール誘導体である請求項2記載の電池用電解液。

【請求項4】 前記トリアゾールおよび前記トリアゾール誘導体は、1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、ピラゾール、イミダゾール、チオカルバミン酸誘導体から選ばれる少なくとも1種である請求項2記載の電池用電解液。

【請求項5】 前記電子吸引基を有する窒素含有環状化合物は、窒素含有環状化合物の一位の水素を Li と置換したリチウム塩である請求項1記載の電池用電解液。

【請求項6】 前記電池用電解液は、前記電子吸引基を有する窒素含有環状化合物が $5 \sim 100 \text{ mmol/dm}^3$ で添加されている請求項1記載の電池用電解液。

【請求項7】 前記負極は、リチウム金属あるいはリチウム合金よりなる請求項1～6のいずれかに記載の電池用電解液。

【請求項8】 リチウムイオンの吸蔵および放出が可能な正極ならびに負極と、該正極および該負極の間に介在し有機溶媒に支持塩を溶解させてなる電池用電解液と、を有する非水電解液電池であって、
該電解液が、電子吸引基を有する窒素含有環状化合物を含有することを特徴とする非水電解液電池。

【請求項9】 前記電子吸引基を有する窒素含有環状化合物は、電子吸引基が導入されたトリアゾールおよびトリアゾール誘導体である請求項8記載の非水電解液電池。

【請求項10】 前記電子吸引基を有する窒素含有環状化合物は、ベンゼン上にフルオロアルキル基が導入されたまたはベンゼンを置換したナフタレンを有するトリアゾールおよびトリアゾール誘導体である請求項8記載の非水電解液電池。

【請求項11】 前記電子吸引基を有する窒素含有環状化合物は、窒素含有環状化合物の一位の水素を Li と置換したリチウム塩である請求項8記載の非水電解液電池。

【請求項12】 前記トリアゾールおよび前記トリアゾール

ール誘導体は、1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、ピラゾール、イミダゾール、チオカルバミン酸誘導体から選ばれる少なくとも1種である請求項8記載の非水電解液電池。

【請求項13】 前記電池用電解液は、前記電子吸引基を有する窒素含有環状化合物が $5 \sim 100 \text{ mmol/dm}^3$ で添加されている請求項8記載の非水電解液電池。

【請求項14】 前記負極は、リチウム金属あるいはリチウム合金よりなる請求項8～13のいずれかに記載の非水電解液電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池の電解液に用いることができる電池用電解液および電池用電解液を有する非水電解液電池に関する。

【0002】

【従来の技術】エネルギー問題及び環境問題を背景に、電力をより有効に活用する技術が求められている。そのためには、多量の電気を蓄え、かつ効率的にその蓄えた電気を取り出すことができる電気貯蔵手段が必要である。こうした電気の貯蔵手段としては、大きな放電容量と高い放電電圧をもち、かつ繰り返し充放電を行うことができる二次電池が最適である。

【0003】このような二次電池として、充電時にはリチウムイオンが正極から放出されて負極に吸蔵される充電反応が生じ、放電時には負極から放出されて正極に吸蔵される放電反応が生じるリチウム二次電池がある。リチウム二次電池では、そのエネルギー密度および出力密度がいずれも高いため、大きな放電容量と高い放電電圧とが得られる。そのなかでも、負極に炭素材料もしくはリチウム含有金属を使用したリチウムイオン二次電池は、高エネルギー密度化が期待され、活発に研究が行われている。

【0004】しかしながら、炭素材料を負極に用いる二次電池では、過充電時に負極表面にデンドライト状のリチウムが発生し、リチウム含有金属を負極に用いる二次電池では、充電の際の負極表面にデンドライト状のリチウムが発生するという問題があった。

【0005】このデンドライト状のリチウムは表面積が非常に大きく、電解液とリチウムとの副反応が生じやすいので、その副反応によりリチウムが消費されたり、電池が高温にさらされた場合などの異常時にデンドライト状のリチウムと電解液とが爆発的に反応する場合がある。また、デンドライト状のリチウムが負極表面から遊離することによりサイクル特性が悪化する。

【0006】詳しくは、負極にリチウム金属、あるいは、リチウム合金が用いられた場合、電解質中の微量不純物や電解液成分とリチウム金属が反応して、リチウム負極表面に不均一な被膜が形成される。この被膜によ

り、電流集中が起こり易いために、マイクロショートが発生したり、デンドライト状のリチウムが生成していた。また、これらが要因となり、リチウムが消費されてしまうために、リチウム充放電効率が低下してしまう上に電解液との反応面積が飛躍的に大きくなることで、外部短絡や内部短絡あるいは外部からの加熱により高温にさらされた場合、反応が一気に進んで熱暴走状態に陥る場合があった。

【0007】一方、炭素材料あるいは黒鉛材料が負極に用いられた場合、過充電時に負極表面に金属リチウムが析出し、上記現象と同様にしてデンドライト状のリチウムが発生し、電池内のリチウムを消費して容量が回復しなくなったり、高温にさらされた場合には熱暴走する危険があった。

【0008】このため、安全性と信頼性とに優れたリチウム二次電池の開発が望まれている。リチウム二次電池において、近年、デンドライト状リチウムの生成を抑制することでサイクル特性等を向上させることを目的として、電解液中に種々の物質を添加する試みが行われている。

【0009】たとえば、特開平6-349523号公報には、ベンゾトリアゾールもしくはその誘導体を電解液中に添加することで、サイクル特性の向上を図った電池が開示されている。トリアゾール類を添加することにより、充電電流密度依存性が小さくなることが明らかとなっている。

【0010】しかしながら、特開平6-349523号公報に示されたベンゾトリアゾール類は、耐還元性が十分ではないためデンドライト状リチウムの発生を十分に抑制できないという問題を有していた。すなわち、ベンゾトリアゾールの耐還元性の低さは、ベンゾトリアゾールを添加した電解液を用いてニッケル基板上にリチウムの析出をさせようとしても、ベンゾトリアゾールが還元されリチウムが析出しないことからわかる。詳しくは、トリアゾール類は耐還元性が十分ではなく、負極への吸着により還元されて分解消費されるためである。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記実状に鑑みてなされたものであり、安全性および信頼性に優れた電池特性を達成できる電池用電解液および電池用電解液を用いた非水電解液電池を提供することを課題とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明者等は電池用電解液について検討を重ねた結果、電子吸引基を有する窒素含有環状化合物を有する電解液およびこの電解液を有する電池とすることで上記課題を解決できることを見出した。

【0013】（電池用電解液）本発明の電池用電解液は、リチウムイオンの吸蔵および放出が可能な正極ならびに負極を用いた非水電解液二次電池用の有機溶媒に支

持塩を溶解させてなる電池用電解液であって、電解液が、電子吸引基を有する窒素含有環状化合物を含有することを特徴とする。

【0014】本発明の電池用電解液は、非水電解液電池を形成したときに負極表面でのリチウムデンドライトの生成を抑制することができ、サイクル寿命が長寿命化されるとともに安全性が向上している電池を得ることができる。

【0015】すなわち、本発明の電池用電解液は、耐還元性に優れた電子吸引性基を有する窒素含有環状化合物を電池用電解液に含有させることで、負極表面に安定な被膜を形成し、負極上の電流集中や副反応を抑制するために、デンドライトを抑制してサイクル寿命を長くすると同時に電解液との反応面積を低減して安全性が向上する。

【0016】電子吸引基を有する窒素含有環状化合物は、電子吸引基が導入されたトリアゾールおよびトリアゾール誘導体であることが好ましい。すなわち、本発明の電池用電解液は、ベンゼン上に電子吸引基が導入されたトリアゾールおよびトリアゾール誘導体を添加剤として含有することで、非水電解液電池を形成したときにデンドライトの生成が長期間にわたって抑制される。このことは、電子吸引基が導入されることで、トリアゾールおよびトリアゾール誘導体の耐還元性が上昇したためである。

【0017】トリアゾールおよびトリアゾール誘導体は、非水電解液電池の負極との親和性に優れているため、負極表面に安定な被膜を形成しやすくなっている。さらに、トリアゾールおよびトリアゾール誘導体のベンゼン環に電子吸引性基を導入することで、デンドライトの生成を抑制する効果を持続させることができる。詳しくは、トリアゾール類は耐還元性が十分ではなく、負極へ吸着されて還元され分解消費されるという問題があり、この反応性はトリアゾールとリチウムの相互作用の強さに依存していた。このため、電子吸引性の基を導入することでリチウムとの間に適度な相互作用を生じさせる。この結果、デンドライトの生成が長期間にわたって抑制される。

【0018】電子吸引基を有する窒素含有環状化合物は、ベンゼン上にフルオロアルキル基が導入されたおよび／またはベンゼンを置換したナフタレンを有するトリアゾールおよびトリアゾール誘導体であることが好ましい。トリアゾールおよびトリアゾール誘導体に導入されたこれらの電子吸引基は、電子吸引性が高く、かつリチウムとの反応性が低いため、トリアゾールおよびトリアゾール誘導体のデンドライト生成の抑制の効果を持続させることができる。また、これらの電子吸引基は、電解液に含有した支持塩がルイス酸の場合においても、支持塩と反応を生じないため用いられる。すなわち、電子吸引基がC1系などのときには、ルイス酸の支持塩と反応

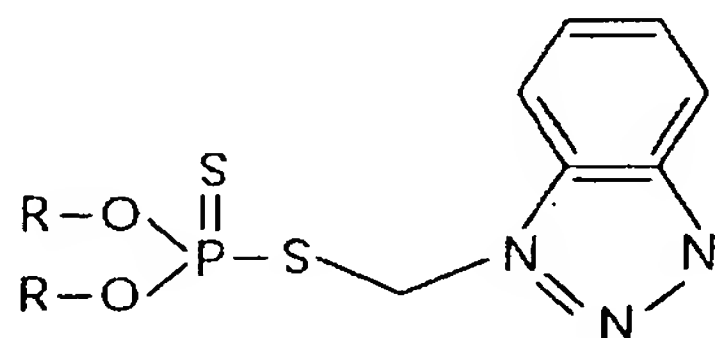
を生じるようになるためである。このフルオロアルキル基とは、 C_nF_{2n+1} で表される官能基であり、たとえば、F、 CF_3 をあげることができる。

【0019】電子吸引基を有する窒素含有環状化合物は、窒素含有環状化合物の一位の水素をHと置換したリチウム塩であることが好ましい。窒素含有化合物の一位の水素をリチウムと置換することで、耐還元性が向上する。すなわち、トリアゾール類は、環状構造中の窒素がリチウムとの相互作用によりリチウム表面に吸着すると考えられる。したがって、窒素の位置、すなわち、一位の水素がリチウムによる還元の影響を受けて還元分解するものと考えられるので、一位の水素をリチウムと置換することで、耐還元性が向上する。

【0020】トリアゾールおよびトリアゾール誘導体は、1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、ピラゾール、イミダゾール、チオカルバミン酸誘導体から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。すなわち、これらの化合物は、高いデンドライト生成の抑制効果を有するためである。ここで、チオカルバミン酸誘導体としては、たとえば、化1および化2に示されたジチオホスフィン酸エステル基が導入されたトリアゾール誘導体、アニリンチオケトン基が導入されたトリアゾール誘導体をあげることができる。

【0021】

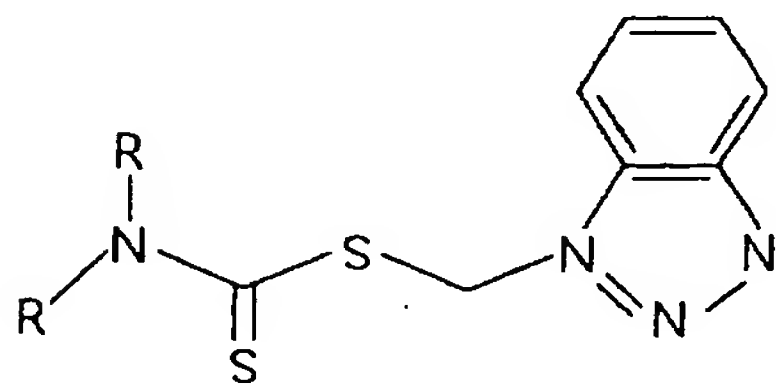
【化1】



ジチオホスフィン酸エステル基

【0022】

【化2】



アニリンチオケトン基

【0023】電池用電解液は、電子吸引基を有する窒素含有環状化合物が5~100mmol/dm³で添加されていることが好ましい。電子吸引基を有する窒素含有環状化合物が5~100mmol/dm³で添加されることで、本発明の電池用電解液はデンドライト状リチウムの発生を抑制できる。すなわち、5mmol/dm³未満となると、添加の効果が減少し、100mmol/dm³

dm³を超えると電池用電解液中で電子吸引基を有する窒素含有環状化合物が多量に晶出する（もしくは溶解しない）のみで、添加の向上が見られなくなる。なお、この電子吸引基を有する窒素含有環状化合物の晶出が少量であれば、電解液内で窒素含有環状化合物のリチウム塩が消費されて濃度が低くなった場合に、電解液中へ補充的に溶解できるので、電解液中の窒素含有環状化合物のリチウム塩濃度を一定以上に保つ働きがある。

【0024】このため、電子吸引基を有する窒素含有環状化合物は、10~50mmol/dm³で添加されることがより好ましい。

【0025】負極は、リチウム金属あるいはリチウム合金よりなることが好ましい。負極がリチウム金属あるいはリチウム合金よりなることで、デンドライト状リチウムの発生を抑制できる。

【0026】したがって、本発明の電池用電解液によれば、安全性と信頼性とに優れた電池特性を達成できる電池を得ることができる。

【0027】（非水電解液電池）本発明の非水電解液電池は、リチウムイオンの吸蔵および放出が可能な正極ならびに負極と、正極および負極の間に介在し有機溶媒に支持塩を溶解させてなる電池用電解液と、を有する非水電解液電池であって、電解液が、電子吸引基を有する窒素含有環状化合物を含有することを特徴とする。

【0028】本発明の非水電解液電池は、負極表面でのリチウムデンドライトの生成が抑制されることから、サイクル寿命が長寿命化されるとともに安全性が向上している。

【0029】本発明の非水電解液電池は、電池用電解液が電子吸引基を有する窒素含有環状化合物を含有しているため、負極表面に安定な被膜が形成され、負極上の電流集中や副反応を抑制するために、デンドライトを抑制してサイクル寿命を長くすると同時に電解液との反応面積を低減して安全性が向上する。

【0030】電子吸引基を有する窒素含有環状化合物は、ベンゼン上に電子吸引基が導入されたトリアゾールおよびトリアゾール誘導体であることが好ましい。すなわち、本発明の非水電解液電池は、ベンゼン上に電子吸引基が導入されたトリアゾールおよびトリアゾール誘導体を添加剤として含有することで、デンドライトの生成が長期間にわたって抑制される。

【0031】トリアゾールおよびトリアゾール誘導体は、非水電解液電池の負極との親和性に優れているため、負極表面に安定な被膜を形成しやすくなっている。さらに、トリアゾールおよびトリアゾール誘導体のベンゼン環に電子吸引性基を導入することで、デンドライトの生成を抑制する効果を持続させる。詳しくは、トリアゾール類は耐還元性が十分ではなく、負極への吸着により還元されて分解消費するという問題があった。この反応性はトリアゾールとリチウムの相互作用の強さに依存

しており、電子吸引性の基を導入することでリチウムとの間に適度な相互作用を生じさせる。この結果、デンドライトの生成が長期間にわたって抑制される。

【0032】電子吸引基を有する窒素含有環状化合物は、ベンゼン上にフルオロアルキル基が導入されたおよび／またはベンゼンを置換したナフタレンを有するトリアゾールおよびトリアゾール誘導体であることが好ましい。トリアゾールおよびトリアゾール誘導体に導入されたこれらの電子吸引基は、電子吸引性が高く、かつリチウムとの反応性が低いため、トリアゾールおよびトリアゾール誘導体のデンドライト生成の抑制の効果を持続させることができる。また、これらの電子吸引基は、電解液に含有した支持塩がルイス酸の場合においても、支持塩と反応を生じないため用いられる。すなわち、電子吸引基がC1系などのときには、ルイス酸の支持塩と反応を生じるようになるためである。このフルオロアルキル基とは、 C_xF_{2x+1} で表される官能基であり、たとえば、F、 CF_3 をあげることができる。

【0033】電子吸引基を有する窒素含有環状化合物は、窒素含有環状化合物の一位の水素をLiと置換したリチウム塩であることが好ましい。窒素含有化合物の一位の水素をリチウムと置換することで、耐還元性が向上する。すなわち、トリアゾール類は、環状構造中の窒素がリチウムとの相互作用によりリチウム表面に吸着すると考えられる。したがって、窒素の位置、すなわち、一位の水素がリチウムによる還元の影響を受けて還元分解するものと考えられるので、一位の水素をリチウムと置換することで、耐還元性が向上する。

【0034】トリアゾールおよびトリアゾール誘導体は、1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、ピラゾール、イミダゾール、チオカルバミン酸誘導体から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。すなわち、これらの化合物は、高いデンドライト生成の抑制効果を有するためである。

【0035】電池用電解液は、電子吸引基を有する窒素含有環状化合物が5~100mmol/dm³で添加されていることが好ましい。電子吸引基を有する窒素含有環状化合物のリチウム塩が5~100mmol/dm³で添加されることで、本発明の電池用電解液はデンドライト状リチウムの発生を抑制できる。すなわち、5mmol/dm³未満となると、添加の効果が減少し、100mmol/dm³を超えると電池用電解液中で電子吸引基を有する窒素含有環状化合物が多量に晶出する（もしくは溶解しない）のみで、添加の向上が見られなくなる。なお、この電子吸引基を有する窒素含有環状化合物の晶出が少量であれば、電解液内で窒素含有環状化合物のリチウム塩が消費されて濃度が低くなった場合に、電解液中へ補充的に溶解できるので、電解液中の窒素含有環状化合物のリチウム塩濃度を一定以上に保つ働きがあ

る。

【0036】負極は、リチウム金属あるいはリチウム合金よりなることが好ましい。負極がリチウム金属あるいはリチウム合金よりなることで、デンドライト状リチウムの発生を抑制できる。

【0037】したがって、本発明の非水電解液電池は、使用される非水電解液が負極の表面に耐還元性に優れた安定な被膜を形成するので、安全性と信頼性に優れた電池性能を達成できる。

【0038】したがって、本発明の非水電解液電池によれば、携帯用電子機器や自動車などを高機能で駆動させることができるようになる上、長期にわたって繰り返し使用できるようになるなど電池性能が極めて高いものとなる。

【0039】

【発明の実施の形態】（電池用電解液）本発明の電池用電解液は、用いられる電池の種類で特に限定されるものではなく、公知の種類の電池に用いることができる。また、その電池は一次電池であっても二次電池であってもよい。

【0040】本実施形態の電池用電解液は、リチウムイオンの吸蔵および放出が可能な正極並びに負極とを用いた非水電解液二次電池用の有機溶媒に支持塩を溶解させてなる電池用電解液であって、電解液が電子吸引基を有する窒素含有環状化合物を含有する。

【0041】電子吸引基を有する窒素含有環状化合物は、本実施形態の電池用電解液において、添加剤として添加される。

【0042】電子吸引基を有する窒素含有環状化合物における窒素含有環状化合物は、たとえば、トリアゾール、アジリジン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピロリン、ピペリジン、インドール、カルバゾールおよびこれらの誘導体をあげることができる。これらのなかでも、窒素含有環状化合物としては、トリアゾールおよびトリアゾール誘導体が好ましい。さらに具体的には、1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、ピラゾール、イミダゾール、チオカルバミン酸誘導体を用いることがより好ましい。

【0043】また、電子吸引基を有する窒素含有環状化合物における電子吸引基は、フルオロアルキル基または置換されたナフタレンをあげることができる。

【0044】電子吸引基を有する窒素含有環状化合物のリチウム塩は、それらの窒素含有環状化合物のイミド水素をリチウムに置換した物質から選ばれる少なくとも1種以上の化合物である。そして、電子吸引基を有する窒素含有環状化合物のリチウム塩は、複数の化合物の混合物であってもかまわない。

【0045】電子吸引基を有する窒素含有環状化合物を電解液に添加する濃度は、5~100mmol/dm³

10

20

30

40

50

であり、より好ましくは、 $1.0 \sim 5.0 \text{ mmol/dm}^3$ である。添加量が 5 mmol/dm^3 未満となると本発明の効果が低下する。また、 10.0 mmol/dm^3 を超えとなると、添加剤が電池用電解液中で晶出した晶出量が増加するのみで効果の向上が少なくなる。しかしながら、電解液内に晶出した結晶は、電解液内で窒素含有環状化合物が消費されて濃度が低くなった場合に、電解液中へ補充的に溶解できるので、電解液中の窒素含有環状化合物の濃度を一定以上に保つ働きがあるため、電解液中で晶出することを排除するものではない。すなわち、電子吸引基を有する窒素含有環状化合物が負極表面の活性点に吸着できるだけの添加量があれば、充分に本発明の効果が得られる。

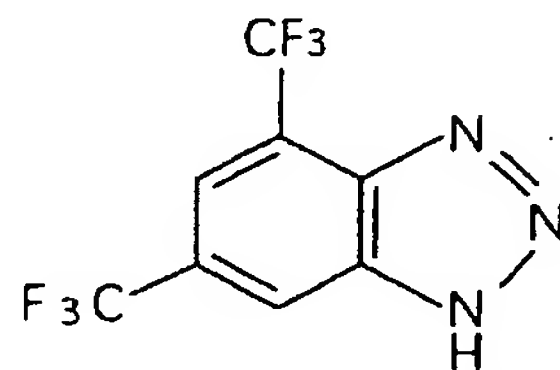
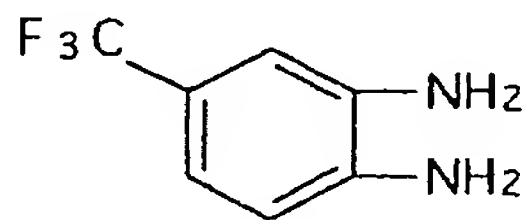
【0046】本発明の電池用電解液に添加剤として含有される電子吸引基を有する窒素含有環状化合物の製造方法および電子吸引基を有する窒素含有環状化合物のリチウム塩の製造方法は、特に限定されるものではない。

【0047】具体的な製造方法としては、以下に示した方法をあげることができる。なお、本発明の電池用電解液に添加剤として含有される電子吸引基を有する窒素含有環状化合物のリチウム塩の製造方法は、この方法に限られるものではない。

【0048】まず、化3に示された CF_3 を有するオルトフェニレンジアミン誘導体 (176 g , 1 mol)、氷酢酸 (120 g , 115 ml , 2 mol)、水 (300 ml) をビーカーに入れ、この混合物を温めて透明な液体を得る。次に、このビーカーを氷浴にいれ 5°C まで冷やす。

【0049】

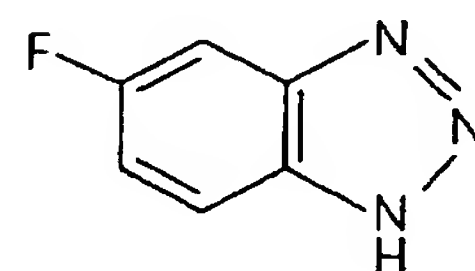
【化3】



4,6-bis(trifluoromethyl)-1,2,3-Benzotriazole

【0055】

【化6】



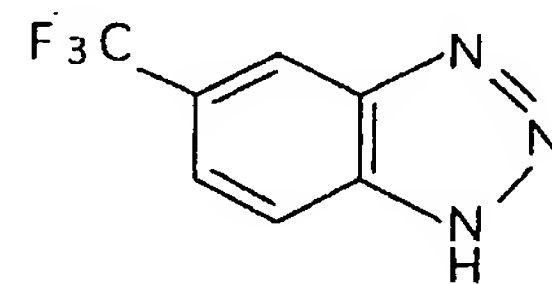
5-fluoro-1,2,3-Benzotriazole

【0050】液温が 5°C に達したら、すぐにスターラーで攪拌しながら冷えた亜硝酸ナトリウム水溶液 (75 g , 1.09 mol , 水 120 ml) を加える。色が変わったらビーカーを氷浴から取り出し、中身を1時間放置する。溶液が冷えると、オイルとして5-trifluoromethyl-1,2,3-Benzotriazole が分離する。ビーカーを氷浴にいれ、固体状の塊になるまで攪拌した。3時間冷やした後、固体をブフナー漏斗にあつめ 200 ml の冷水で洗浄し、乾燥するまで吸引する。 $45 \sim 50^\circ\text{C}$ で一晩乾燥させた。

【0051】これを 200 ml のクライゼンフラスコにいれ減圧下で蒸留し白色の固体を得た。これを 250 ml のベンゼンにいれ結晶化するまで攪拌し、2時間冷やしたあと生成物をブフナー漏斗にとおした。以上の精製を行い無色の5-trifluoromethyl-1,2,3-Benzotriazole (化4) を得た。

【0052】

【化4】



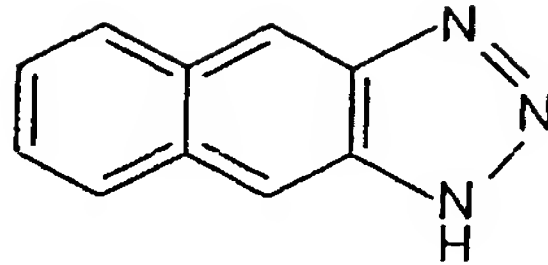
5-trifluoromethyl-1,2,3-Benzotriazole

【0053】同様の方法により化5～7に示された誘導体を合成することが可能である。なお、これらの合成方法も、本方法に限られるものではない。

【0054】

【化5】

【化7】



1,2,3-naphtotriazole

【0057】つづいて、電子吸引基を有する窒素含有環状化合物をリチウム塩とした。

【0058】例えば、テトラヒドロフランに1mol/dm³で5-triflutrometyl-1, 2, 3-Benzotriazoleを溶解し、これをテトラヒドロフラン浴中にゆっくりと滴下する。このテトラヒドロフラン浴中に当量のリチウム金属を少量ずつ加え、攪拌しながら穏やかに5-triflutrometyl-1, 2, 3-Benzotriazoleと作用させると、黄白色の5-triflutrometyl-1, 2, 3-Benzotriazoleのリチウム塩が沈澱する。

【0059】得られた沈澱物をろ過、乾燥後、メタノールとアセトンの混合溶媒を用いて再結晶させて精製した。これを150℃で24時間真空乾燥して5-triflutrometyl-1, 2, 3-Benzotriazoleのリチウム塩を得た。

【0060】同様にしてその他のトリアゾール誘導体のリチウム塩を合成することができる。

【0061】本発明の電池用電解液は、リチウムイオンの吸蔵および放出が可能な正極ならびに負極を用いた非水電解液電池であれば、用いられる電池の種類で特に限定されるものではなく、公知の電池の電解液として用いることができる。

【0062】本発明の電池用電解液は、電子吸引基を有する窒素含有環状化合物を添加剤として含有している以外は、公知の電解液に用いられる材質により構成することができる。

【0063】本発明の電池用電解液は、非水電解液二次電池用の有機溶媒に支持塩を溶解させてなる電池用電解液であり、支持塩としては、公知の支持塩が用いられる。すなわち、支持塩として公知の支持塩を用いることで、電池用電解液に電気伝導性を付与できる。

【0064】公知の支持塩としては、たとえば、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiCF₃SO₃などの無機リチウム塩、あるいは、LiN(SO₂C_xF_{2x+1})(SO₂C_yF_{2y+1})で表される有機リチウム塩である。

ここで、xおよびyは1~4の整数を表し、また、x+yは3~8である。具体的には、LiN(SO₂CF₃)(SO₂C₂F₅)、LiN(SO₂CF₃)(SO₂C₃F₇)、LiN(SO₂CF₃)(SO₂C₄F₉)、LiN(SO₂C₂F₅)(SO₂C₂F₅)、LiN(SO₂C₂F₅)(SO₂C₃F₇)、LiN(SO₂C₂F₅)(S

O₂C₄F₉)等があげられる。なかでも、LiN(SO₂CF₃)(SO₂C₄F₉)、LiN(SO₂C₂F₅)(SO₂C₂F₅)などを電解質に使用すると、電気特性に優れるので好ましい。

【0065】また、有機リチウム塩は、4V以上の高電位で、正極集電体であるアルミニウムを破壊する場合があるので、これを抑制するための添加剤として、LiPF₆などを添加してもよい。

【0066】上記した支持塩は、その電解液中の濃度が、0.1~3.0mol/dm³、特に0.5~2.0mol/dm³となるように有機溶媒に溶解することが好ましい。電解液中の濃度が0.1mol/dm³未満となると十分な電流密度が得られないことがあり、3.0mol/dm³を超えると電解液の粘度を増加させ、電解液の導電性が低下するためである。

【0067】有機溶媒としては、通常の水電解液電池の電解液に用いられる有機溶媒であれば特に限定されるものではない。

【0068】例えば、カーボネート化合物、ラクトン化合物、エーテル化合物、スルホラン化合物、ジオキソラン化合物、ケトン化合物、ニトリル化合物、ハロゲン化炭化水素化合物等をあげることができる。

【0069】具体的には、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレングリコールジメチルカーボネート、プロピレングリコールジメチルカーボネート、エチレングリコールジエチルカーボネート、ビニレンカーボネート等のカーボネート類、γ-ブチラクトン等のラクトン類、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル類、スルホラン、3-メチルスルホラン等のスルホラン類、1,3-ジオキソラン等のジオキソラン類、4-メチル-2-ペンタノン等のケトン類、アセトニトリル、プロピオニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、その他のメチルフォルメート、ジメチルホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の溶媒を挙げることができる。また、これらの複数の混合物であっても良い。

【0070】これらの有機溶媒のうち、特に、カーボネート類、エーテル類からなる群より選ばれた一種以上の非水溶媒は、電解質の溶解性、誘電率及び粘度において

優れるとともに、リチウム充放電効率も高いので、有機溶媒として用いることがより好ましい。

【0071】本発明の電池用電解液は、電子吸引基を有する窒素含有環状化合物を電解液に含有していることで、負極表面に安定な被膜を形成し、負極上の電流集中や副反応を抑制するために、デンドライトを抑制してサイクル寿命を長くすると同時に電解液との反応面積を低減して安全性が向上する。

【0072】（非水電解液電池）本発明の非水電解液二次電池は、その形状には特に制限を受けず、シート型、10 コイン型、円筒型、角型など、種々の形状の電池として使用できる。

【0073】本実施形態では、とりあえず、図1に示したコイン型の非水電解液二次電池に基づいて説明を行う。

【0074】本実施形態の非水電解液二次電池1は、ガasket 7を介して接合された正極ケース51と負極ケース52とからなるケース5の内部にセパレータ6を介して接合された正極2と負極3と空隙を満たす電解液4とからなる。正極2と正極ケース51とについて、そして20 負極3と負極ケース52とについては、それぞれ電気的に接合されている。

【0075】正極2については、リチウムイオンを充電時には放出し、かつ放電時には吸蔵することができれば、その材料構成で特に限定されるものではなく、公知の材料構成のものを用いることができる。特に、正極活物質、導電材および結着材を混合して得られた合材21が集電体22に塗布されてなるものを用いることが好ましい。

【0076】正極活物質には、その活物質の種類で特に30 限定されるものではなく、公知の活物質を用いることができる。たとえば、 TiS_2 、 TiS_3 、 MoS_3 、 FeS_2 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 V_2O_5 等の化合物をあげることができる。また、これらの化合物の混合物を正極活物質として用いてもよい。さらに、 $Li_{1-x}Mn_{2-x}O_2$ 、 $LiNi_{1-x}Co_xO_2$ などのように $LiMn_2O_4$ 、 $LiNiO_2$ の遷移金属元素の一部を少なくとも1種類以上の他の遷移金属元素あるいはLiで置き換えたものを正極活物質としてもよい。

【0077】正極活物質としては、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 等のリチウムおよび遷移金属の複合酸化物がより好ましい。すなわち、電子とリチウムイオンの拡散性能に優れるなど活物質としての性能に優れているため、高い充放電効率と良好なサイクル特性とを有する電池が得られる。さらに、正極活物質としては、材料コストの低さから、 $LiMn_2O_4$ を用いることが好ましい。

【0078】負極3については、リチウムイオンを充電時には吸蔵し、かつ放電時には放出することができれ

ば、その材料構成で特に限定されるものではなく、公知の材料構成のものを用いることができる。特に、負極活物質、導電材および結着剤を混合して得られた合材31が集電体32に塗布されてなるものを用いることが好ましい。

【0079】負極活物質としては、特に限定されるものではなく、公知の活物質を用いることができる。たとえば、結晶性の高い天然黒鉛や人造黒鉛などの炭素材料、金属リチウムやリチウム合金などのリチウム系金属をあげることができる。このため、炭素材料を負極活物質に用いれば、高い充放電効率と良好なサイクル特性とが得られる。さらには、負極3としてリチウム系金属を使用することが電池容量の観点から、より好ましい。

【0080】電解液4には、本発明の電池用電解液と同じ形態の電解液を使用することができる。

【0081】正極ケース51、および負極ケース52は、特に限定されるものではなく、公知の材料、形態で作成することができる。

【0082】セパレータ6は、正極2および負極3を電気的に絶縁し、電解液4を保持する役割を果たすものである。たとえば、ポリエチレン等の微多孔質膜を用いればよい。なおセパレータ6は、正極2と負極3との絶縁を担保するため、正極2および負極3よりもさらに大きいものとするのが好ましい。

【0083】ガasket 7は、ケース5の正極ケース51と負極ケース52との間の電気的な絶縁と、ケース5内の密閉性とを担保するものである。たとえば、ポリプロピレン等の電解液4にたいして、化学的、電気的に安定な高分子等から構成できる。

【0084】上記構成からなる本発明の非水電池の製造方法について説明する。

【0085】図1に示すコイン型電池の作製方法の例を以下に述べる。正極2としては、正極活物質としての $LiMn_2O_4$ と導電材としてのグラファイトと結着材としてのポリフッ化ビニリデンとを混合して、正極材料とする。この正極材料を分散材としてのN-メチルー2-ピロリドンに分散させ、スラリー状とする。このスラリーをアルミニウム製の正極集電体に塗布し、乾燥後、プレス成型して、正極2とする。

40 【0086】負極3は、厚さ100 μm のリチウム箔を円形に打ち抜くことで作製することができる。あるいは、負極3は、負極活物質としての黒鉛材料と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを混合して、負極材料とする。この負極材料を分散剤としてのN-メチルー2-ピロリドンに分散させ、スラリー状とする。このスラリーを銅製の負極集電体に塗布し、乾燥後、プレス成型して、負極3とすることができる。

50 【0087】この正極2と負極3とをポリエチレン製のセパレータ6を介し、ケース5内に内設し、前述の電池用電解液を満たした後、ケース5を圧接・接合して、コ

イン型電池を作製することができる。

【0088】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明を説明する。なお、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

【0089】（実施例1）有機溶媒としてのエチレンカーボネートとジメトキシエタンの等体積混合溶媒に、支持塩としてLiPF₆を電解液中での濃度が1mol/dm³となるように、さらに電子吸引基を有する窒素含有環状化合物のリチウム塩として5-trifluoromethyl-1, 2, 3-Benzotriazoleのリチウム塩を電解液中での濃度が10mmol/dm³となるように溶解させたものを非水電解液として、以下の方法でリチウム充放電効率測定用のコイン型セルを作製した。なお、このコイン型セルを図2に示した。

【0090】（コイン型セルの作製）コイン型セル8は、作用極81には、厚さ100μmのリチウム箔を直径15mmの円盤状に打ち抜いて使用し、対極82には、厚さ400μmのリチウム箔を直径15mmの円盤状に打ち抜いて使用した。これらリチウム箔81、82をケース85、86に圧着し、厚さ40μmのポリエチレン製のフィルム83を介し、非水電解液を含有させてリチウム充放電効率測定用のコイン型セル8とした。なお、このコイン型セル8のケース85、86の接合は、電気的な絶縁と、密閉性とを担保するためにガスケット87を介してなされた。

【0091】（実施例2）有機溶媒としてのエチレンカーボネートとジメトキシエタンの等体積混合溶媒に、支持塩としてLiPF₆を電解液中での濃度が1mol/dm³となるように、さらに電子吸引基を有する窒素含有環状化合物のリチウム塩として5-trifluoromethyl-1, 2, 3-Benzotriazoleのリチウム塩を電解液中での濃度が50mmol/dm³となるように溶解させたものを非水電解液として、実施例1と同様にしてコイン型セルをそれぞれ作製した。

【0092】（実施例3）有機溶媒としてのエチレンカーボネートとジメトキシエタンの等体積混合溶媒に、支持塩としてLiPF₆を電解液中での濃度が1mol/dm³となるように、さらに電子吸引基を有する窒素含有環状化合物のリチウム塩として5-trifluoromethyl-1, 2, 3-Benzotriazoleのリチウム塩を電解液中での濃度が100mmol/dm³となるように溶解させたものを非水電解液として、実施例1と同様にしてコイン型セルをそれぞれ作製した。

【0093】（実施例4）有機溶媒としてのエチレンカーボネートとジメトキシエタンの等体積混合溶媒に、支持塩としてLiPF₆を電解液中での濃度が1mol/dm³となるように、さらに電子吸引基を有する窒素含有環状化合物のリチウム塩として5-trifluoromethyl-1, 2, 3-Benzotriazoleを電解液中での濃度が50mmol/dm³となるように溶解させたものを非水電解液として、実施例1と同様にしてコイン型セルをそれぞれ作製した。

dm³となるように、さらに電子吸引基を有する窒素含有環状化合物のリチウム塩として5-trifluoromethyl-1, 2, 3-Benzotriazoleを電解液中での濃度が50mmol/dm³となるように溶解させたものを非水電解液として、実施例1と同様にしてコイン型セルをそれぞれ作製した。

【0094】（比較例1）有機溶媒としてのエチレンカーボネートとジメトキシエタンの等体積混合溶媒に、支持塩としてLiPF₆を電解液中での濃度が1mol/dm³となるように溶解させたものを非水電解液として、実施例1と同様にしてコイン型セルをそれぞれ作製した。

【0095】（比較例2）有機溶媒としてのエチレンカーボネートとジメトキシエタンの等体積混合溶媒に、支持塩としてLiPF₆を電解液中での濃度が1mol/dm³となるように、さらに電子吸引基を有する窒素含有環状化合物のリチウム塩として5-trifluoromethyl-1, 2, 3-Benzotriazoleのリチウム塩を電解液中での濃度が3mmol/dm³となるように溶解させたものを非水電解液として、実施例1と同様にしてコイン型セルをそれぞれ作製した。

【0096】（比較例3）有機溶媒としてのエチレンカーボネートとジメトキシエタンの等体積混合溶媒に、支持塩としてLiPF₆を電解液中での濃度が1mol/dm³となるように、さらに電解液中での濃度が50mmol/dm³となるように1, 2, 3-ベンゾトリアゾールリチウム塩を溶解させたものを非水電解液として、実施例1と同様にしてコイン型セルをそれぞれ作製した。

【0097】（比較例4）有機溶媒としてのエチレンカーボネートとジメトキシエタンの等体積混合溶媒に、支持塩としてLiPF₆を電解液中での濃度が1mol/dm³となるように、さらに電解液中での濃度が50mmol/dm³となるように1, 2, 3-ベンゾトリアゾールを溶解させたものを非水電解液として、実施例1と同様にしてコイン型セルをそれぞれ作製した。

【0098】各実施例および比較例の非水電解液に溶解した支持塩および溶解量を表1に示した。

【0099】

【表1】

	添加剤種 添加剤添加量
実施例1	5-triflutromethyl-1,2,3-Benzotriazoleリチウム塩 10mmol/dm ³
実施例2	5-triflutromethyl-1,2,3-Benzotriazoleリチウム塩 50mmol/dm ³
実施例3	5-triflutromethyl-1,2,3-Benzotriazoleリチウム塩 100mmol/dm ³
実施例4	5-triflutromethyl-1,2,3-Benzotriazole 50mmol/dm ³
比較例1	—
比較例2	5-triflutromethyl-1,2,3-Benzotriazoleリチウム塩 3mmol/dm ³
比較例3	1,2,3-Benzotriazoleリチウム塩 50mmol/dm ³
比較例4	1,2,3-Benzotriazole 50mmol/dm ³

【0100】（トリアゾール類のリチウム塩を合成する方法）テトラヒドロフランにベンゾトリアゾールを1mol/dm³の濃度に溶解する。このテトラヒドロフラン溶液中に当量の金属リチウムを少量ずつ加え、撹拌しながら穏やかにベンゾトリアゾールと作用させると、黄白色のベンゾトリアゾールのリチウム塩が沈殿する。得られた沈殿物を濾過、乾燥後、メタノールとアセトンとの混合溶媒で再結晶して精製した。これを150℃で24時間真空乾燥してベンゾトリアゾールのリチウム塩を得た。

【0101】同様にしてその他のトリアゾール類のリチウム塩を合成することができる。

【0102】（評価）評価として、実施例および比較例の電池を用いてリチウム充放電効率の測定を行った。

【0103】リチウム充放電効率の測定は、以下に示す方法によりなされた。

【0104】まず、実施例および比較例の各試験用セルについて、作用極から0.5mA/cm²の定電流密度で、電荷量7.5C/cm²のリチウムを溶出（放電）させた。

【0105】次に、対極から作用極に対して、電流密度を0.5mA/cm²、2.5mA/cm²の2種類について定電流密度で電荷量7.5C/cm²のリチウムを析出（充電）させた。

【0106】この充放電を20サイクル繰り返した後、0.5mA/cm²の定電流密度、終止電圧を1Vとして、作用極上に残った電気化学的に活性なリチウム容量を測定し、次式を用いてリチウム充放電効率を測定した。測定結果を表2に示した。

【0107】リチウム充放電効率（%）＝100×{1－（1/FOM）}

FOM＝（充放電を繰り返した場合の充電容量の総和）／{（作用極に最初に存在したリチウム容量）－（残っ

た電気化学的に活性なリチウム容量）}

【0108】

【表2】

	リチウム充放電効率（%）	
	0.5mA/cm ²	2.5mA/cm ²
実施例1	94.1	89.5
実施例2	99.5	92.9
実施例3	97.6	93.9
実施例4	98.7	82.0
比較例1	86.8	80.2
比較例2	89.8	82.6
比較例3	99.3	92.7
比較例4	98.5	81.8

【0109】表2より、トリアゾール類のリチウム塩を10～50mmol/dm³で添加した実施例1、2および3は、トリアゾール類のリチウム塩の添加の効果により、高いリチウム充放電効率が測定された。

【0110】また、実施例3は、5-triflutromethyl-1,2,3-Benzotriazoleのリチウム塩の溶解度が低いために5-triflutromethyl-1,2,3-Benzotriazoleのリチウム塩が電解液中に晶出している。

【0111】実施例4は、5-triflutromethyl-1,2,3-Benzotriazoleが添加されているが、充放電効率の向上がみられた。このtriflutromethyl-1,2,3-Benzotriazoleは、リチウム塩を形成していないが、電子吸引基を付与することにより、リチウムとの相互作用をやわらげ、反応を抑制しているものと考えられる。

【0112】比較例1は、支持塩を含有していないために、充電電流密度が大きい場合に、リチウム充放電効率が低下している。

【0113】比較例2は、5-triflutromethyl-1,2,3-Benzotriazoleのリチウム塩の添加量が少ないために添加の効果が現れず、リチウム充放電効率が低下している。

【0114】比較例3は、Fを有さない1,2,3-ベンゾトリアゾールリチウム塩を添加しているため、リチウム充放電効率の低下が見られた。これは、リチウムとの相互作用が強く1,2,3-ベンゾトリアゾールがリチウムと反応して消費されたためと考えられる。

【0115】比較例4は、充電電流密度が大きい場合に、リチウム充放電効率が大きく低下している。

【0116】以上のことから、電子吸引基を有する窒素含有環状化合物およびそのリチウム塩を電解液に添加することによって、リチウム充放電効率を向上させ、かつ、安全性を向上することができることが明らかとなっ

た。

【0117】

【発明の効果】本発明の電池用電解液は、非水電解液電池を形成したときに負極表面でのリチウムデンドライトの生成を抑制することができ、サイクル寿命が長寿命化されるとともに安全性が向上する効果を有する。

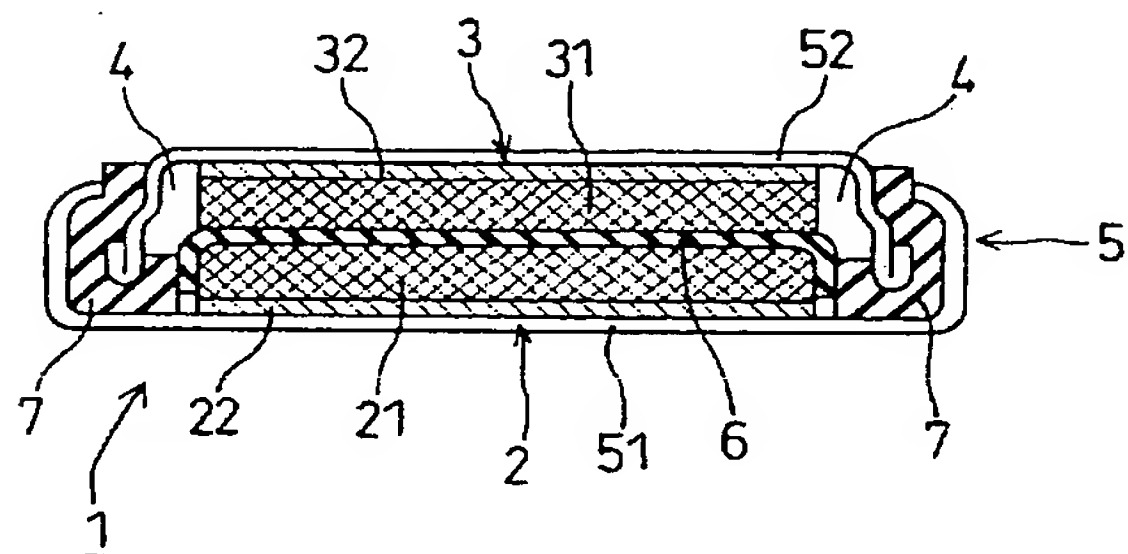
【0118】また、本発明の非水電解液電池は、電子吸引基を有する窒素含有環状化合物を電池用電解液に含有しているため、負極表面でのリチウムデンドライトの生成が抑制されることから、サイクル寿命が長寿命化され

るとともに安全性が向上している。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本実施形態のコイン型の非水電解液二次電池

【図1】



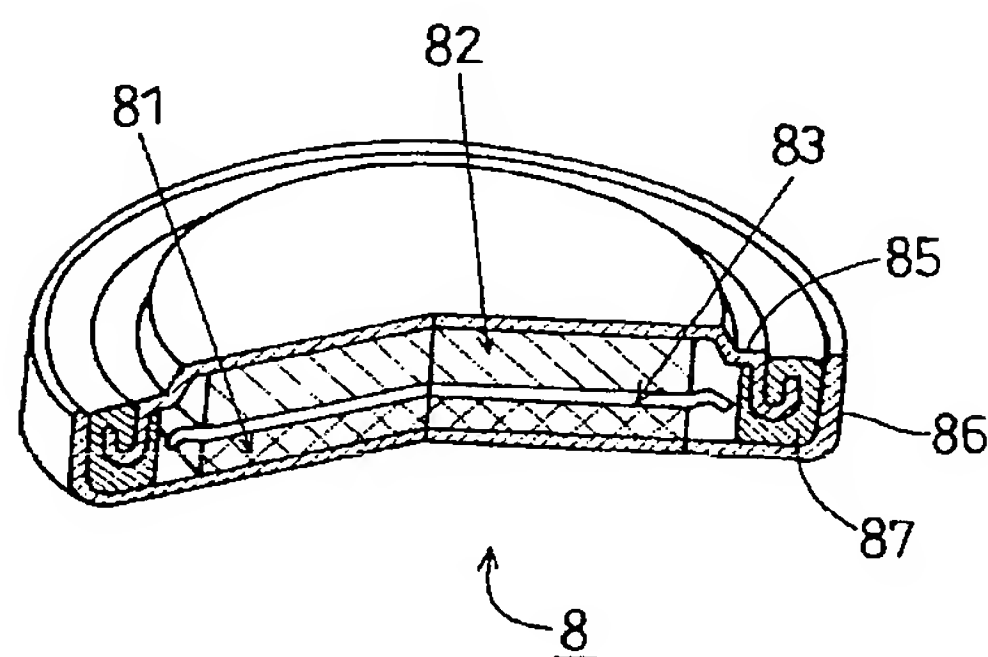
を概略的に示す電池の縦断面図である。

【図2】 本実施例の充放電効率試験に用いたコイン型セルの縦断面図である。

【符号の説明】

1…コイン型電池	2…正極	3…負極
4…非水電解液セパレータ	5…ケース	6…
7…ガスケット		
8…コイン型セル	81…作用極	82…対極
83…セパレータ	85、86…ケース	87…ガスケット

【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AK03 AL12 AM03 AM04
AM05 AM07 BJ03 BJ16 HJ02
HJ10